

Új típusú csillag kopolimerek előállítása és funkcionálizálása

Doktori értekezés tézisei

Szanka Amália

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program



Doktori Iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Perczel András, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

Budapest

2013

I. Bevezetés és célkitűzések

Napjainkban a fogtömő anyagok jelentős hányada különféle metakrilátok gyökös mechanizmusú fotopolimerizációjával készül. A folyamat során bekövetkező térfogatsökkenés rontja a tömés tulajdonságait, ezért a fogászati tömőanyagok fejlesztésének egyik fő irányvonala a polimerizációs zsugorodás kiküszöbölése. A kutatások kezdetben új típusú, kis molekulatömegű monomerek szintézisére irányultak, majd felismerték, hogy megfelelő funkcionalitással és szerkezettel rendelkező makromolekulák is kedvezően befolyásolhatják a polimerizációs viselkedést. Az 1990-es években kidolgozott új polimerizációs eljárással, a kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) lehetőség nyílt speciális szerkezettel és funkcionalitással rendelkező makromolekulák létrehozására. A korszerű szintézis módszerekkel előállítható elágazott polimer szerkezetek közül azonban eddig csak a hiperelágazós polimerek speciális típusát képviselő dendrimerek kerültek kipróbálásra fogászati kompozitok multifunkciós monomereként.

Az ATRP alkalmazásával olyan elágazott szerkezetű, multifunkciós polimerek előállítását kíséreltem meg, amelyek alkalmasak lehetnek fogászati tömőanyagok tulajdonságainak javítására. Eljárást dolgoztam ki metil-metakrilát és 2-hidroxietil-metakrilát monomerekből álló csillag és ojtott csillag kopolimerek szintézisére. A kopolimerek funkciós csoportjainak módosításával ATRP-ben aktív makroiniciátort és makromonomert szintetizáltam. Vizsgáltam a makromonomerek fotopolimerizációja során fellépő polimerizációs zsugorodást. A hidroxil-csoportokat tartalmazó kopolimerekből poliuretán térhálót szintetizáltam. Az előállított anyagok szerkezetét és összetételét $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával, a polimerek molekulatömeg-eloszlását gélpermeációs kromatográfiával (GPC) vizsgáltam.

II. Alkalmazott kísérleti módszerek

A felhasznált monomereket és oldószereket a polimerizációt megelőzően vákuum-desztillációval tisztítottam. A tetrafunkciós iniciátort észteresítéssel állítottam elő. A 2-hidroxietyl-metakrilátot trimetil-szilil védőcsoporttal védtem a polimerizáció közben bekövetkező mellékreakcióktól, majd a feldolgozás során savas ioncserélővel végzett hasítással visszakaptam a hidroxil-csoportokat. A metil-metakrilát és 2-hidroxietyl-metakrilát kopolimerizációját tömbfázisban 60 °C-on végeztem, a katalizátor CuBr N,N,N',N'',N''-pentametil-dietilén-triaminnal képzett komplexe volt.

Metil-metakrilát és 2-hidroxietyl-metakrilát, illetve 2-(trimetil-szililoxi)etyl-metakrilát kopolimerizációját metanolban és izopropanolban 10 °C-on végeztem, a katalizátor CuCl 2,2'-bipiridillel képzett komplexe volt. A csillag kopolimer hidroxil-csoportjainak észteresítésével makroiniciátort és makromonomert állítottam elő. A makroiniciátort metil-metakrilát és 2-hidroxietyl-metakrilát kopolimerizációjában használtam fel. A katalizátor CuCl 2,2'-bipiridillel képzett komplexe volt. A konverziót és az összetételt ¹H-NMR-rel határoztam meg. A polimereket differenciális refraktométerrel és viszkoziméterrel felszerelt GPC-vel vizsgáltam.

Térhálót állítottam elő a makromonomer és metil-metakrilát fotopolimerizációjával, az iniciátor 2,2-dimetoxi-acetofenon volt. Meghatároztam a polimerizációs zsugorodást és a térhálók extrakciós hányadát.

Hidroxifunkciós csillag kopolimereket diizocianáttal térhálósítottam (41 óra, 70 °C). Meghatároztam a képződött filmek extrakciós hányadát.

III. Új tudományos eredmények

1.

Eljárást dolgoztam ki csillag poli(metil-metakrilát-*r*-2-hidroxietyl-metakrilát) kopolimer szintézisére kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációs körülmények között. Igazoltam, hogy CuCl 2,2'-bipiridillel képzett komplexét katalizátorként alkalmazva, metanol vagy izopropanol oldószerben 10 ° C-on végzett polimerizáció esetén 2 óra reakcióidővel 2-hidroxietyl-metakrilát és metil-metakrilát kopolimerizációjában szűk molekulatömeg-eloszlású, a kiindulási monomer-összetétellel szabályozható komonomer-összetételű csillag polimerek állíthatók elő. Megállapítottam, hogy a hidroxil-csoport védésével előállított trimetil-szililoxi származék és metil-metakrilát kopolimerizációjával előállított polimerek tulajdonságai nem térnek el számottevően a hidroxil-csoportot tartalmazó monomerből szintetizált kopolimer tulajdonságaitól.

2.

Csillag poli(metil-metakrilát-*r*-2-hidroxietyl-metakrilát) kopolimerek hidroxil-csoportjai és metakriloil-klorid észterképzési reakciójában iniciáló csoportot és vinil-csoportot tartalmazó multifunkciós makromonomereket szintetizáltam. Csillag poli(metil-metakrilát-*r*-2-hidroxietyl-metakrilát) alapú multifunkciós makromonomerekből és metil-metakrilátból fotopolimerizáció során térhálót szintetizáltam. Megállapítottam, hogy a térháló szintézise során végbemenő polimerizációs zsugorodás multifunkciós makromonomereket alkalmazva kisebb, mint fogtömő anyagként alkalmazott metil-metakrilátból és 1,4-butándiol-dimetakrilátból történő előállítás esetén. A térhálók extrakciós vizsgálatával igazoltam, hogy a monomerek maradéktalanul beépülnek a térhálóba.

3.

Igazoltam, hogy csillag poli(metil-metakrilát-*r*-2-hidroxiethyl-metakrilát) polimerek izocianátokkal térhálósíthatók. Az előállított poliuretán térhálóknak meghatároztam az extrakciós hányadát, ami 0-10% közé esett. Megállapítható tehát, hogy ezzel az eljárással nagy hatékonysággal állítható elő térhálós poli(metil-metakrilát), ami ezen polimer új alkalmazási lehetőségeinek teremtheti meg az alapját.

4.

Csillag poli(metil-metakrilát-*r*-2-hidroxiethyl-metakrilát) kopolimerek hidroxil-csoportjai és α -bróm-izobutiril-bromid észterképzési reakciójában makroiniciátorokat szintetizáltam. A makroiniciátort metil-metakrilát és 2-hidroxiethyl-metakrilát kopolimerizációjában használtam CuCl/2,2'-bipiridil katalizátorrendszert alkalmazva metanol oldószerben 10 °C-on. Gélpermeációs kromatográfiás (GPC) módszerekkel igazoltam, hogy a makroiniciátor ATRP-s körülmények között aktív, és alkalmazásával csillag alapú ojtott kopolimer hozható létre.

IV. Az új eredmények jelentősége

A doktori munkám során metil-metakrilát és 2-hidroxiethyl-metakrilát felhasználásával jól definiált szerkezetű, multifunkciós csillag polimereket állítottam elő kvázielő atomátadásos gyökös kopolimerizációval. A csillag polimerekből szintetizált multifunkciós makromolekulák kedvező

fotopolimerizációs viselkedést mutattak, így ezek kis zsugorodással járó, újszerű fogászati tömőanyagok kifejlesztésekor nyerhetnek gyakorlati alkalmazást.

A hidroxil-csoportokat tartalmazó csillag polimerek speciális bevonatok szintéziséhez szolgálhatnak alapanyagul.

Az ojtott csillag polimerek kompakt szerkezetű, nagy funkciós csoport tartalmú makromolekulák. A hidroxil-csoportok könnyű átalakíthatósága miatt ezeknek a polimereknek számos alkalmazási területe lehet.

V. Közlemények és előadások jegyzéke

Közlemények

1. Iván B, Fodor C, Haraszi M, Kali G, Kasza G, Mezey P, Osváth Z, Pálfi V, Pásztor S, Soltész A, Szabó Á, Szabó S, Szanka I, Szarka G, Verebélyi K
Makromolekuláris építészeti funkciós polimerekkel: szintézisük, reakcióik és alkalmazási lehetőségeik a nanovilágtól a katalízisen át a gyógyászatig
Magyar Kémikusok Lapja **2012**, 67, 138-140.
2. Szanka, A., Szarka, Gy., Iván, B.
Poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) four-arm star functional copolymers by quasiliving ATRP: equivalent synthetic routes by protected and nonprotected HEMA comonomers
Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry **2013**, 51 megjelenés alatt
3. Szanka A., Szarka Gy., Iván B.
Multi-methacrylated star-shaped, photocurable poly(methyl methacrylate) macromonomers via quasiliving ATRP with suppressed curing shrinkage
Polymer **2013**, 54, 6073-6077.

Konferencia kiadványok

1. A. Soltész, T. Fónagy, M. Szesztay, B. Iván:
Hyperbranched Polymers with Polymerizable Groups from Dental Filling Monomers
Polym. Mater. Sci. Eng. **2007**, 97, 565-566.
2. B. Iván, G. Erdődi, G. Kali, Gy. Kasza, I. Szanka, M. Szesztay, A. Soltész:
New Routers Towards Novel Branched Polymer Structures: Star Polymers and Multifunctional Hyperbranched Polymers *Polym. Prepr.* **2008**, 49(1), 66-67.
3. B. Iván, G. Erdődi, Á. Hellner, P. W. Groh, G. Kali, Gy. Kasza, I. Szanka, M. Szesztay, A. Soltész:
New Ways for the Synthesis of Hyperbranched Polymers *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, F16-18.

Előadások és poszterek

1. Soltész Amália, Fónagy Tamás, Szesztay Andrásné, Iván Béla:
Egy új fogtömőanyag prekursor: hiperelágazásos poli(metil-metakrilát)
Centenáriumi Vegyészkonferencia, Sopron, 2007. május 29.-június 1.
2. A. Soltész, T. Fónagy, M. Szesztay, B. Iván:
Functional hyperbranched poly(methyl methacrylate) as a potential new dental filling precursor
European Polymer Congress, Portoroz, 2-6 July 2007
3. A. Soltész, T. Fónagy, M. Szesztay, B. Iván:
Hyperbranched Polymers with Polymerizable Groups from Dental Filling Monomers
American Chemical Society Meeting, Boston, 2007. augusztus 19-23.
4. B. Iván, G. Erdődi, P. W. Groh, G. Kali, Gy. Kasza, A. Soltész, I. Szanka, M. Szesztay:
New methods for new multifunctional hyperbranched polymers
3rd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces", Dresden, 23-25 September 2007
5. Soltész Amália, Fónagy Tamás, Szanka István, Szesztay Andrásné, Iván

Béla

Egy új fogtömőanyag prekursor: hiperelágazásos poli(metil-metakrilát)
XIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2007. november 8-11.

6. Erdődi Gábor, Fodor Csaba, Groh Werner Péter, Haraszti Márton, Hellner Ákos, Iván Béla, Kali Gergely, Kasza György, Mezey Péter, Pálfi Viktória, Soltész Amália, Szabó L.Sándor, Szanka István, Szarka Györgyi, Verebélyi Klára:
Nanoszerkezetű polimereken alapuló új nanohibrid anyagok
ELTE Innovációs Nap, Budapest, 2008. február 05. (poszter)
7. Soltész Amália, Kasza György, Kali Gergely, Szanka István, Szesztay Andrásné, Iván Béla:
Hiperelágazásos multifunkciós polimerek mint fogtömő és módosító alapanyagok
VIII. Téli iskola, Balatonfüred, 2008. február 06-08. (előadás)
8. Béla Iván, Gábor Erdődi, Ákos Hellner, Péter Werner Groh, Gergely Kali, György Kasza, Amália Soltész, István Szanka, Márta Szesztay:
New ways for the synthesis of hyperbranched polymers
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg (Németország), 2008. február 28-március 1.
9. Soltész A., Szanka I., Szesztay A., Iván B.:
Multifunkciós hiperelágazásos polimerek fogtömő anyagokként használt monomerekből, mint kis zsugorodást eredményező potenciálisan új fogtömő anyagok prekursorai
Magyar Tudományos Akadémia, Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottsági Ülése, Budapest, 2008. április 24. (előadás)
10. Kali G., Kasza Gy., Soltész A., Szanka I., Szesztay A., Iván B.:
Hiperelágazásos polimerek szintézise láncvégi és láncmenti reakciókkal - új potenciális energiatakarékos adalékoktól új fogtömőanyagokig
MKE Vegyészkonferencia, Hajdusoboszló, 2008. június 19-21. (poszter)
11. G. Kali, Gy. Kasza, V. Pálfi, A. Soltész, I. Szanka, Gy. Szarka, M. Szesztay, Á. Szabó, K. Verebélyi, B. Iván:
New Functional Polymers with Linear and Hyperbranched Topologies
Frontiers in Polymer Science, Mainz, Germany, 7-9 June, 2009 (poszter)
12. G. Kali, Gy. Kasza, A. Soltész, I. Szanka, M. Szesztay, B. Iván:
New routes to novel hyperbranched polymers
European Polymer Congress, Graz, Austria, 12-17 July, 2009 (poszter)
13. Soltész Amália:

Egy új fogtömő anyag prekursor: hiperelágazásos poli(metil-metakrilát)
12. Dokisuli, Mátraháza, 2009. április 20-21.

14. Soltész Amália, Szesztay Andrásné, Iván Béla:
Hiperelágazásos poli(metil-metakrilát) előállítása fogtömő anyagként
alkalmazott monomerekből
Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2009. november 24-26.
15. Soltész Amália, Szarka Györgyi, Iván Béla:
Multifunkciós ojtásos csillag kopolimerek előállítása és vizsgálata
MKE 1. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május. 22-25. (poszter)
16. Soltész Amália
Multifunkciós ojtásos csillag kopolimerek előállítása és felhasználása
14. MTA KK Doktori Kémiai Iskola, Budapest, 2011. május 25-27.
17. Soltész Amália
Multifunkciós ojtásos csillag kopolimerek előállítása és felhasználása
Kálmán Erika Doktori Konferencia, Mátraháza, 2012. szeptember 18-20.